

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002284574 A**

(43) Date of publication of application: **03.10.02**

(51) Int. Cl

**C04B 35/46
H01L 41/24**

(21) Application number: **2001087191**

(71) Applicant: **TDK CORP**

(22) Date of filing: **26.03.01**

(72) Inventor: **TSUKADA GAKUO
HIROSE MASAKAZU
TERAUCHI JUNJI**

(54) MANUFACTURING METHOD OF PIEZOELECTRIC CERAMIC

MIIIBi₄Ti₄O₁₅-type crystals, the calcined powder of the above, which shows both diffraction lines attributable to Bi₄Ti₃O₁₂-type crystals and MIIIBi₄Ti₄O₁₅-type crystals in its X-ray diffraction chart and has the ratio of diffraction line intensities of 0.052B/(A+B)20.82 (A and B = the highest diffraction line intensities of the former and the latter, respectively), is formed and sintered.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize an excellent piezoelectricity for a lead-free piezoelectric ceramic.

SOLUTION: In manufacturing a piezoelectric ceramic comprising a bismuth layer-structured compound containing MII (MII=Sr, Ba, or Ca), Bi, Ti, and O and

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-284574
(P2002-284574A)

(43)公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51)Int.Cl.
C 0 4 B 35/46
H 0 1 L 41/24

識別記号

F I
C 0 4 B 35/46
H 0 1 L 41/22

テマコト[®](参考)
J 4 G 0 3 1
A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-87191(P2001-87191)

(22)出願日 平成13年3月26日 (2001.3.26)

(71)出願人 000003067
ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(72)発明者 塚田 岳夫
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
ディーケイ株式会社内
(72)発明者 廣瀬 正和
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
ディーケイ株式会社内
(74)代理人 100082865
弁理士 石井 謙一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 壓電セラミックスの製造方法

(57)【要約】

【課題】 鉛を含まない圧電セラミックスにおいて、優れた圧電特性を実現する。

【解決手段】 M^{II} (M^{II} はSr, BaおよびCaから選択される元素)、Bi, TiならびにOを含有するピスマス層状化合物であり、かつ $M^{II}Bi_2Ti_2O_5$ 型結晶を含む圧電セラミックスを製造する方法であって、前記圧電セラミックスが、仮焼粉を成形して焼結することにより製造され、前記仮焼粉のX線回折チャートにおいて、 $Bi_2Ti_2O_5$ 型結晶に由来する回折線と $M^{II}Bi_2Ti_2O_5$ 型結晶に由来する回折線とが存在し、 $Bi_2Ti_2O_5$ 型結晶に由来する回折線の最高強度をAで表し、 $M^{II}Bi_2Ti_2O_5$ 型結晶に由来する回折線の最高強度をBで表したとき、 $0.05 \leq B/(A+B) \leq 0.82$ である圧電セラミックスの製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 M^{II} (M^{II} はSr、BaおよびCaから選択される元素)、Bi、TiならびにOを含有するビスマス層状化合物であり、かつ $M^{II}Bi_2Ti_3O_{10}$ 型結晶を含む圧電セラミックスを製造する方法であって、前記圧電セラミックスが、仮焼粉を成形して焼結することにより製造され、前記仮焼粉のX線回折チャートにおいて、 $Bi_2Ti_3O_{10}$ 型結晶に由来する回折線と $M^{II}Bi_2Ti_3O_{10}$ 型結晶に由来する回折線とが存在し、Bi₂Ti₃O₁₀型結晶に由来する回折線の最高強度をAで表し、 $M^{II}Bi_2Ti_3O_{10}$ 型結晶に由来する回折線の最高強度をBで表したとき、

$$0.05 \leq B / (A + B) \leq 0.82$$

である圧電セラミックスの製造方法。

【請求項2】 前記仮焼粉が、 $B / (A + B)$ の相異なる複数種の仮焼粉の混合物である請求項1の圧電セラミックスの製造方法。

【請求項3】 M^{II} 中の原子比をSr_xBa_yCa_zで表したとき、

$$x + y + z = 1,$$

$$0 \leq x \leq 1,$$

$$0 \leq y \leq 0.9,$$

$$0 \leq z \leq 1$$

である圧電セラミックスが製造される請求項1または2の圧電セラミックスの製造方法。

【請求項4】 ランタノイド酸化物を含有し、ランタノイドをLnで表したとき、原子比Ln / (Ln + M^{II}) が

$$0 < Ln / (Ln + M^{II}) < 0.5$$

である圧電セラミックスが製造される請求項1～3のいずれかの圧電セラミックスの製造方法。

【請求項5】 Mn酸化物を含有する圧電セラミックスが製造される請求項1～4のいずれかの圧電セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レゾネータ、圧力センサ等の分野に幅広く応用可能な圧電セラミックスを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 圧電体は、外部から応力を受けることによって電気分極が変化する圧電効果と、電界を印加することにより歪みを発生する逆圧電効果とを有する材料である。圧電体は、圧力や変形を測定するためのセンサ、レゾネータ、アクチュエータなどに応用されている。

【0003】 現在実用化されている圧電材料の大部分は、正方晶系または菱面体晶系のPZT (PbZrO₃-PbTiO₃固溶体) 系や、正方晶系のPT (PbTiO₃) 系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体が一般的である。そして、これらに様々な副成分を添加

2

することにより、様々な要求特性への対応がはかられている。

【0004】 しかし、PZT系やPT系の圧電材料は、実用的な組成ではキュリー点が300～350°C程度のものが多い。これに対し現在のはんだ付け工程における処理温度は、通常、230～250°Cなので、キュリー点が300～350°C程度の圧電材料ははんだ付け工程において特性劣化を生じやすい。しかも、鉛を含まないはんだ(鉛フリーはんだ)が実用化されると、はんだ付け工程における処理温度はさらに高くなる。したがって、圧電材料のキュリー点を高くすることは極めて重要である。

【0005】 また、これら鉛系圧電材料は、低温でも揮発性の極めて高い酸化鉛(PbO)を多量(60～70質量%程度)に含んでいるため、生態学的な見地および公害防止の面からも好ましくない。具体的には、これら鉛系圧電材料をセラミックスや単結晶として製造する際には、焼成、溶融等の熱処理が不可避であり、工業レベルで考えた場合、揮発性成分である酸化鉛の空気中への

揮発、拡散量は極めて多量となる。また、製造段階で放出される酸化鉛は回収可能であるが、工業製品として市場に出された圧電材料に含有される酸化鉛は、現状ではその殆どが回収不能であり、これらが広く環境中に放出された場合、公害の原因となることは避けられない。

【0006】 鉛を全く含有しない圧電材料としては、例えば、正方晶系に属するペロブスカイト構造のBaTiO₃がよく知られているが、これはキュリー点が120°Cと低いため、実用的ではない。また、特開平9-100156号公報には、ペロブスカイト構造の(1-x)

(Bi_{1-x}Na_x)₂TiO₃-xNaNbO₃固溶体が記載されているが、同公報にはキュリー点が370°Cを超えるものは記載されていない。

【0007】 キュリー点の高い圧電体としては、例えばビスマス層状化合物が知られている。しかし、鉛を全く含有しないビスマス層状化合物は、レゾネータに適用する場合に重要となるQ_{max}が小さいという問題がある。

Q_{max}とは、位相角の最大値をθ_{max}としたときのtanθ_{max}である。すなわち、Xをリアクタンス、Rをレジスタンスとしたとき、共振周波数と反共振周波数との間ににおけるQ (= |X| / R) の最大値である。Q_{max}が大きいほど発振が安定し、また、低電圧での発振が可能となる。

【0008】 本発明者らは、特許第3032761号公報において、鉛を含有せず、かつ、Q_{max}が大きいビスマス層状化合物として、SrBi₂Ti₃O₁₀系組成にランタノイドを添加した圧電セラミックスを提案している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、鉛を含まない圧電セラミックスにおいて、優れた圧電特性を実現す

ることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(5)の本発明により達成される。

(1) M^{II} (M^{II} はSr、BaおよびCaから選択される元素)、Bi、TiならびにOを含有するビスマス層状化合物であり、かつ $M^{II}Bi, Ti, O_{11}$ 型結晶を含む圧電セラミックスを製造する方法であって、前記圧電セラミックスが、仮焼粉を成形して焼結することにより製造され、前記仮焼粉のX線回折チャートにおいて、 Bi, Ti, O_{11} 型結晶に由来する回折線と $M^{II}Bi, Ti, O_{11}$ 型結晶に由来する回折線とが存在し、 Bi, Ti, O_{11} 型結晶に由来する回折線の最高強度をAで表し、 $M^{II}Bi, Ti, O_{11}$ 型結晶に由来する回折線の最高強度をBで表したとき、

$$0.05 \leq B / (A + B) \leq 0.82$$

である圧電セラミックスの製造方法。

(2) 前記仮焼粉が、 $B / (A + B)$ の相異なる複数種の仮焼粉の混合物である上記(1)の圧電セラミックスの製造方法。

(3) M^{II} 中の原子比をSr、Ba、Caで表したとき、

$$x + y + z = 1,$$

$$0 \leq x \leq 1,$$

$$0 \leq y \leq 0.9,$$

$$0 \leq z \leq 1$$

である圧電セラミックスが製造される上記(1)または(2)の圧電セラミックスの製造方法。

(4) ランタノイド酸化物を含有し、ランタノイドをLnで表したとき、原子比 $Ln / (Ln + M^{II})$ が

$$0 < Ln / (Ln + M^{II}) < 0.5$$

である圧電セラミックスが製造される上記(1)～(3)のいずれかの圧電セラミックスの製造方法。

(5) Mn酸化物を含有する圧電セラミックスが製造される上記(1)～(4)のいずれかの圧電セラミックスの製造方法。

【0011】

【作用および効果】圧電セラミックスは、通常、出発原料を仮焼して仮焼粉を得、この仮焼粉を成形して焼結することにより製造する。本発明では、 $M^{II}Bi, Ti, O_{11}$ 系組成をもつ圧電セラミックスを製造するに際し、仮焼粉に含まれる結晶の比率を制御することにより、圧電特性、特に Q_{max} を向上させる。

【0012】

【発明の実施の形態】圧電セラミックス

本発明により製造される圧電セラミックスは、 M^{II} (M^{II} はSr、BaおよびCaから選択される元素)、Bi、TiおよびOを含有するビスマス層状化合物であり、 $M^{II}Bi, Ti, O_{11}$ 型結晶を含む複合酸化物である。

【0013】 M^{II} 中の原子比をSr、Ba、Caで表したとき、

$$x + y + z = 1,$$

$$0 \leq x \leq 1,$$

$$0 \leq y \leq 0.9,$$

$$0 \leq z \leq 1$$

であることが好ましい。 M^{II} に占めるBaの比率yが高くなりすぎると、焼成時に圧電セラミックスが溶融しやすくなる。また、 M^{II} に占めるCaの比率が高くなりすぎると、抗電界が高くなつて分極が困難となる。この点を考慮すると、

$$z < 1$$

することが好ましく、

$$z \leq 0.8$$

することがより好ましい。ただし、後述するランタノイド酸化物を含有させた場合には、 M^{II} に占めるCaの比率が高くても、例えば $z = 1$ であつても、分極に関して問題は生じない。

【0014】本発明により製造される圧電セラミックスにおいて、 Q_{max} をさらに向上させるためには、ランタノイド酸化物を含有させることが好ましい。ランタノイドは、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuであり、これらのうちでは、La、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、ErおよびYbの少なくとも1種が好ましく、Laが最も好ましい。ランタノイド(Ln)を含有する場合、原子比 $Ln / (Ln + M^{II})$ は、

$$0 < Ln / (Ln + M^{II}) < 0.5$$

であり、好ましくは

$$0.03 \leq Ln / (Ln + M^{II}) \leq 0.3$$

である。 $Ln / (Ln + M^{II})$ が大きすぎると、 Q_{max} がかえつて低くなつてしまふ。 Ln 酸化物の添加による Q_{max} の向上は、焼結性の向上によると考えられる。

【0015】また、Mn酸化物を含有させることによつても Q_{max} を向上させることができる。特に、Mn酸化物とLn酸化物とを複合添加することにより、 Q_{max} を著しく向上させることができる。ただし、Mn酸化物の含有量が多すぎると比抵抗が低くなつて分極処理が困難となることから、Mn酸化物の含有量は MnO に換算して好ましくは0.62質量%未満、より好ましくは0.60質量%以下、さらに好ましくは0.43質量%以下とする。一方、Mn酸化物の添加による効果を十分に発揮させるためには、Mn酸化物は MnO に換算して0.02質量%以上含有されることが好ましく、0.03質量%以上含有される場合、特に Q_{max} 向上効果が高くなる。

【0016】また、Co酸化物を含有させることによつても Q_{max} を向上させることができる。 Q_{max} 向上効果を十分に発揮させるためには、CoO換算の含有量を0.1質量%以上とすることが好ましい。ただし、Co酸化

物の含有量が多すぎると、比抵抗が大きくなつて分極が難しくなる。そのため、 CoO 換算の含有量は、好ましくは0.7質量%未満とし、より好ましくは0.5質量%以下とする。

【0017】本発明により製造される圧電セラミックスは、ビスマス層状化合物である $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 型結晶を含み、実質的にこの結晶から構成されていることが好ましいが、完全に均質でなくとも、例えば異相を含んでいてもよい。この圧電セラミックス中において、 Ln は $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 型結晶の M^{II} サイトを主に置換していると考えられるが、一部が他のサイトを置換してもよく、また、一部が結晶粒界に存在していてもよい。

【0018】本発明により製造される圧電セラミックスの全体組成は、 $a \geq 0$ として、一般に $(\text{M}^{\text{II}}_{1-a}\text{Ln}_a)\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ とすればよく、また、 Mn 酸化物や Co 酸化物を含有する場合には、これに MnO や CoO が付加されたものとすればよいが、これらから偏倚してもよい。例えば、 Ti に対する $\text{M}^{\text{II}} + \text{Ln}$ の比率や、 Ti に対する Bi の比率が、化学量論組成から±5%程度ずれてもよい。例えば、 Ti に対する Bi の比率をより高くすることで、 Q_{max} をより高くすることが可能である。また、酸素量も、金属元素の価数や酸素欠陥などに応じて変化し得る。

【0019】また、本発明により製造される圧電セラミックスには、不純物ないし微量添加物として Pb 酸化物、 Cr 酸化物、 Fe 酸化物等が含有されていてもよいが、これらの酸化物の含有量は、 PbO 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 などの化学量論組成の酸化物に換算してそれぞれ全体の0.5質量%以下であることが好ましく、これらの酸化物の合計でも0.5質量%以下であることがより好ましい。これらの酸化物の含有量が多すぎると、圧電特性が損なわれることがある。なお、圧電セラミックス中には Pb が含まれないことが最も好ましいが、上記程度の含有量であれば実質的に問題はない。

【0020】本発明により製造される圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状である。その平均結晶粒径は特に限定されないが、長軸方向において、好ましくは1~10μm、より好ましくは3~5μmである。

【0021】上記組成の圧電セラミックスのキュリー点は、少なくとも380°C以上とすることができる、430°C以上とすることも容易である。

【0022】本発明により製造される圧電セラミックスは、レゾネータ、高温用センサ等に好適である。使用モードは特に限定されず、例えば厚み縦振動や厚みすべり振動等のいずれのモードも利用可能である。

【0023】製造方法

次に、本発明の製造方法を説明する。

【0024】まず、出発原料として、酸化物、または、焼成により酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸

塩、水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等、具体的には $\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3$ 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 La_2O_3 、 MnO_2 、 MnCO_3 等の粉末を用意し、これらをボールミル等により湿式混合する。

【0025】次いで仮焼し、仮焼体を得る。なお、通常、仮焼前に仮成形し、仮焼後に粉碎する。仮焼体の粉碎は、ボールミル等を用いた湿式法によって行うことが好ましい。

【0026】本発明では、出発原料の混合物を仮焼することにより、少なくとも $\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 型結晶と $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 型結晶とを含む仮焼粉を製造する。本発明では、仮焼粉のX線回折チャートにおいて、 $\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 型結晶に由来する回折線の最高強度をAで表し、 $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 型結晶に由来する回折線の最高強度をBで表したとき、

$$0.05 \leq B / (A+B) \leq 0.82$$

であり、好ましくは

$$0.05 \leq B / (A+B) \leq 0.67$$

である。B / (A+B) が小さすぎても大きすぎても、
20 Q_{max} が小さくなる。

【0027】本発明において、回折線の強度はCu-K α 線で測定する。 $\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 型結晶に由来する回折線のうち最高強度を示すものは、 $2\theta = 30.1^\circ$ 付近に現れる(171)面の回折線である。一方、 $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 型結晶に由来する回折線のうち最高強度を示すものは、 $2\theta = 30.5^\circ$ 付近に現れる(119)面または(0014)面の回折線である。なお、仮焼粉のX線回折チャートには、 $\text{M}^{\text{II}}\text{TiO}_3$ 型結晶に由来するピークが存在することがある。

30 【0028】B / (A+B) が上記範囲内にある仮焼粉を得る手段は特に限定されないが、例えば、仮焼条件、特に仮焼温度を制御することによってB / (A+B) の制御が可能である。適切な仮焼温度は実験的に決定すればよいが、好ましくは720~980°C、特に750~900°Cの範囲から選択することが好ましい。仮焼時間は特に限定されないが、通常、1~3時間とすることが好ましい。仮焼は空気中で行ってもよく、空気中よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気、あるいは純酸素雰囲気中で行ってもよい。

40 【0029】また、B / (A+B) が上記範囲内にある仮焼粉は、B / (A+B) の相異なる複数種の仮焼粉の混合物であってもよい。すなわち、仮焼粉は、B / (A+B) が相対的に小さい仮焼体と、B / (A+B) が相対的に大きい仮焼体とを独立して製造し、これらを粉碎および混合することにより得た混合物であってもよい。このような混合物においても、B / (A+B) を上記限定範囲内の値とすることができる、かつ、その場合に本発明の効果が実現する。

【0030】なお、前記複数種の仮焼粉は、混合物とな
50 ったときにB / (A+B) が本発明で限定する範囲内に

あればよく、それぞれ単独のときのB/(A+B)は特に限定されない。例えば、B/(A+B)が0である仮焼粉とB/(A+B)が1である仮焼粉との混合物であってもよい。

【0031】仮焼粉の平均粒径は特に限定されないが、その後の成形のしやすさを考慮すると、1~5 μm程度とすることが好ましい。

【0032】次に、仮焼粉に水を少量(4~8質量%)程度)添加した後、100~400 MPa程度の圧力でプレス成形して、成形体を得る。この際、ポリビニルアルコール等のバインダを添加してもよい。

【0033】次いで、成形体を焼結し、圧電セラミックスを得る。焼成温度は好ましくは1100~1250°Cの範囲から選択し、焼成時間は好ましくは1~5時間程度とする。焼結は空気中で行ってもよく、空気中よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気、あるいは純酸素雰囲気中で行ってもよい。

【0034】焼結後、分極処理を施す。分極処理の条件は、圧電セラミックスの組成に応じて適宜決定すればよいが、通常、分極温度は150~250°C、分極時間は1~30分間、分極電界は抗電界の1.1倍以上とすればよい。

【0035】

【実施例】以下の手順で、表1に示す圧電セラミックスサンプルを作製した。

【0036】出発原料として、CaCO₃、Bi₂O₃、TiO₂、La₂O₃、MnCO₃の各粉末を、最終組成が(Ca_{0.8}, La_{0.1})Bi₂Ti₃O₁₂+MnO(0.31質量%)となるように配合し、純水中でジルコニアボールを利用したボールミルにより10時間湿式混合した。

【0037】次いで、混合物を十分に乾燥し、プレス成形した後、空気中において600~1000°Cの範囲から選択した温度で2時間仮焼した。得られた仮焼体をボールミルで粉碎した後、乾燥し、仮焼粉を得た。これらの仮焼粉について、Cu-Kα線を用いたX線回折を行い、前記した回折線強度AおよびBを測定し、B/(A+B)を求めた。結果を表1に示す。また、一部の仮焼粉について、X線回折チャートを図1および図2に示す。

【0038】次いで、仮焼粉にバインダ(ポリビニルアルコール)を加えて造粒した。得られた造粒粉を一軸プレス成形機を用いて294 MPaの荷重を加え、厚さ約1.5 mmの薄板状に成形した。得られた成形体に熱処理を施してバインダを揮発させた後、空気中において1200°Cで4時間焼結した。得られた焼結体を厚さ500 μmとなるまでラップ研磨し、さらに、平面寸法が15 m

m×15 mmとなるように切断した。

【0039】次いで、各焼結体の上下面にCu電極を蒸着により形成した後、250°Cのシリコーンオイルバス中ににおいて、1.1×E_c(MV/m)以上の電界を1分間印加して分極処理を施し、圧電セラミックスサンプルを得た。なお、上記E_cは、250°Cにおける各焼結体の抗電界である。

【0040】次いで、Cu電極を除去した後、各サンプルをラップ研磨して厚さ435 μmの薄板を得た。この薄板の両面にAg電極を蒸着により形成し、ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザHP4194 Aを用いて、厚み縦振動の3次高調波モードでインピーダンス特性を測定し、Q_{max}を求めた。結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

サンプル No.	A (任意単位)	B (任意単位)	B/(A+B)	Q _{max}
1 (比較)	1500	0	0.00*	0
2 (比較)	1657	0	0.00*	0.1
3	1397	171	0.05	10
4	1352	217	0.14	16.7
5	1826	316	0.19	16.6
6	1158	396	0.25	16.9
7	1018	512	0.33	17.1
8	811	681	0.46	15.6
9	553	1142	0.67	13.6
10	197	1550	0.82	10
11 (比較)	103	1674	0.94*	6.6

* : 限定期間外

【0042】表1から本発明の効果が明らかである。すなわち、仮焼粉においてB/(A+B)が本発明で限定する範囲内となるように制御することにより、臨界的に大きなQ_{max}が得られている。

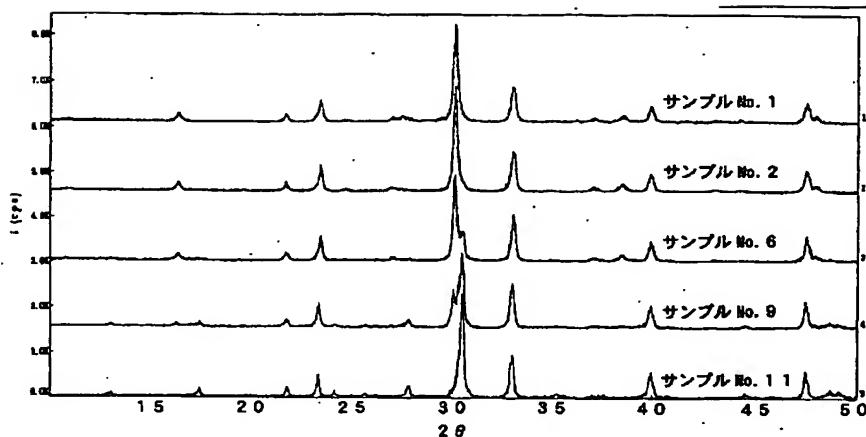
【0043】なお、各サンプルにおいて、キュリー点は800°C以上であった。また、各サンプルを粉末X線回折法により解析したところ、CaBi₂Ti₃O₁₂型結晶の单一相となっていることが確認された。

【図面の簡単な説明】

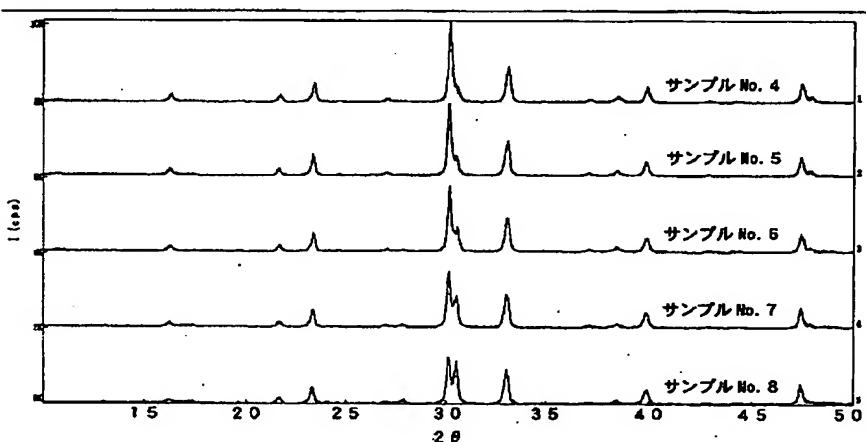
【図1】仮焼粉のX線回折チャートである。

【図2】仮焼粉のX線回折チャートである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 寺内 順治
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内

F ターム(参考) 4G031 AA04 AA05 AA06 AA07 AA09
AA11 AA19 AA35 BA10 CA01